



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00984**

(22) Data de depozit: **28/11/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. **6/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **CRUDU MARIAN,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, ET.1, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **NICULESCU MIHAELA DOINA,
ALEEA BARAJUL CUCUTENI NR. 8,
BL. M7A, SC. 2, ET. 1, AP. 25, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTIN ANDRA MANUELA,
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.36,
BL.D4, SC.A, AP.3, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDURĂ PENTRU RETANAREA
PIELOR BOVINE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție pe bază de proteină/colagen și oxizi metalici/titan extrași din deșeuri rezultate la prelucrarea mecanică a pieilor tăbăcite și la un procedeu pentru retanarea pieilor de bovine destinat finisării umede a pieilor tăbăcite. Compoziția conform invenției se prepară pornind de la 30...35% deșeuri de piele pretăbăcită, 60...70% apă industrială și 2...5% acid lactic, amestecul fiind agitat timp de 12...24 h la 60...800 rot/min, după care se compoandază cu 3...5% acetat de zirconiu rezultând un bioprodus sub forma unei paste vâscoase de culoare gris-beige, care are în compoziție substanțe proteice de 60...65%, oxizi metalici Ti-Zr 20...25%, 28...35% cenușă și 40...45% substanță uscată, pH-ul soluției 10% fiind cuprins între 4...4,5. Procedeu conform invenției constă în dozarea unei cantități de 3...8% de compoziție pentru retanare raportată la greutatea pieilor tăbăcite, egalizate, neutralizate și

unse, direct în flota de retanare cu următorii parametri: 100% raport de flotă, temperatura de 30°C, valoare pH = 6,5, urmând ca după 40...60 min să se controleze aspectul pieilor și a flotei adăugându-se apoi sub agitare 0,5% acid formic diluat 1:10 cu apă în două porții timp de 15...20 min pentru fixarea agentului de retanare în țesutul fibrilar al pieilor, semifabricatele de piei astfel retanate dobândind o temperatură de contracție de 82°C, iar concentrația de fenoli în flota reziduală este de sub 0,7 mg/l, urmând ca, după uscare și prelucrare mecanică, semifabricatele de piei de bovine crust să aibă caracteristici fizico-mecanice comparabile cu cele ale pieilor de tip nappa, respectiv rezistența la tracțiune cuprinsă între 16...21 N/mm, alungirea la rupere de 95...125%, alungirea la 10 N/mm de 50...85% și rezistența la sfâșiere de 45...55 N/mm.

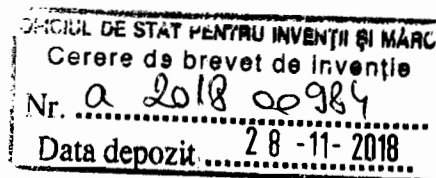
Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



COMPOZIȚIE ȘI PROCEDURA PENTRU RETANAREA A PIEILOR BOVINE

DESCRIERE



Invenția se referă la un nou bioprodus pe baza de proteine/colagen și oxizi metalici/titan extrași din deșeuri rezultate la prelucrarea mecanică a pieilor tăbăcite fără săruri de crom de tip wet-white funcționalizat prin compundare cu cantități reduse de săruri de zirconiu destinat finisării umede (umplere, retanare) a pieilor tăbăcite.

Retanarea pieilor reprezintă o operație cheie în finisarea umedă a pieilor tăbăcite, jucând un rol foarte important în diversificarea sortimentală dar care totodată prin utilizarea unor substanțe chimice complexe pot induce efecte ecotoxice importante mai ales la nivelul efluenților lichizi (flotelor reziduale).

Se cunosc numeroase materiale auxiliare (produse comerciale) utilizate la retanarea pieilor care sunt selectate funcție de caracteristicile dorite a se obține pentru fiecare sortiment de semifabricat de piele, induse de proprietățile și efectele materialului ales (efectul de tăbăcire, umplere, moliciune, de dispersare a tananților naturali, rezistențelor mecanice, culorii și implicațiile de ordin ecologic).

Astfel agenții de retanare minerali pe baza de crom conferă pieilor o față fină, netedă, îmbunătățesc moliciunea și tușeul dar induc probleme de ordin ecologic prin prezența cromului în piele și flotele reziduale.

Agenții de retanare naturali (vegetali) au o foarte bună capacitate de umplere și ranforsare conferind pieilor un tușeu cald și o creștere în volum (grosime) dar prezintă și dezavantaje de ordin ecologic datorită încărcării organice excesive a flotelor reziduale dar și o rezistență redusă la lumina și o influență negativă asupra vopsirii cu coloranți anionici.

Agenții de retanare sintetici (auxiliari de combinație și de înlocuire, cu conținut de crom, rasini tanante, polimerici, aldehydici) au fost astfel proiectați încât să confere pieilor caracteristici pozitive (plinătate, netezime, finețe, moliciune, vopsiri uniforme) dar prezintă și dezavantaje de ordin economic (nu sunt foarte ieftini) dar mai ales de ordin ecologic datorită conținutului lor în compuși cu toxicitate recunoscută (compuși fenolici, aldehydici, fenolformaldehydici, de crom) care se regăsesc în pieile finisate umede (retanate) dar și în efluenții lichizi (flotele reziduale).

După cum se observă în succinta prezentare a claselor de agenți de retanare nu este menționată o clasă distinctă de agenți proteici care au fost până în prezent utilizați exclusiv ca adjuvanți de pătrundere și repartiție a tananților vegetali.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în recuperarea unor deșeuri solide rezultate la prelucrarea mecanică (egalizare, fasonare) a pieilor tăbăcite fără săruri de crom de tip wet-white și transformarea lor prin procedee simple și puțin costisitoare în bioproduse cu valoare adăugată mare destinate finisării umede (umplere, retanare) în vederea obținerii unor semifabricate de piele cu caracteristici speciale (cu conținut redus sau fără conținut de compuși chimici recunoscuți pentru eco-toxicitatea lor), cu caracteristici estetice, fizico-chimice și mecanice superioare sortimentelor produse curent, tăbăcite cu săruri de crom și retanate cu compuși de sinteză fenolici, aldehydici, fenolformaldehydici).

Invenția face parte dintr-o serie de invenții menite să faciliteze apropierea

industrii de prelucrare a pieilor de modelul economiei circulare (zero deșeuri).

Practic pieile pretăbăcite cu o compoziție și printr-un procedeu ce a făcut obiectul brevetului/cererii de brevet OSIM A/00823/15.11.2016 (care de asemenea se bazează pe recuperări de deșeuri greu gestionabile din industria de pielărie și industria neferoasă), sunt prelucrate mecanic, respectiv stors, egalizat și fasonat, deșeurile rezultate răzătura și ștuțuitura sunt recuperate și transformate fizico-chimic în noi bioproduse pentru finisarea umeda (secvența ulterioară tăbăcirii din algoritmul tehnologic de prelucrare a pieilor) se poate concluziona că deșeurile rezultate la operațiile premergătoare tăbăcirii s-au utilizat la obținerea de bioproduse destinate pretăbăcirii iar deșeurile rezultate de la tăbăcire se pot utiliza la obținerea unor bioproduse destinate finisării umede, limitând astfel cantitățile de deșeuri solide (care să tindă spre zero) cu implicații benefice și asupra efluenților lichizi (flotelor reziduale).

Obținerea noilor bioproduse și utilizarea lor la finisarea pieilor/șpalturilor bovine conform invenției rezolvă probleme tehnice menționate prin aceea că :

-conferă noi valente tehnologice produselor cu conținut proteic, care depășesc stadiul de adjuvanți la finisarea umeda prin creșterea reactivității acestora;

-recuperarea și reutilizarea deșeurilor rezultate la prelucrarea mecanică a pieilor wet-white (cu produs proteic pe baza de proteină recuperată din deșeuri de piele netăbăcită și oxizi metalici/TiO₂ recuperați de asemenea din deșeuri nereciclabile rezultate la obținerea titanului extrapur. Caracteristicile materialului proteic obținut prin hidroliza acida sunt prezentate în tabelul nr.1.

Tabel nr. 1. Caracteristicile fizico-chimice ale materialului proteic obținut prin prelucrarea primară a deșeurilor

Nr.crt.	Caracteristica	UM	Valori obtinute	Standard
1.	Substanța uscată	%	30 - 35	SRENISO 4684-2006
2.*	Cenușa	%	25 - 30	SRENISO 4047-2002
3.*	Azot total	%	11,5 - 12,5	SRISO 5397-96
4.*	Substanța proteică	%	65 - 70	SRISO 5397-96
5.	pH soluție 10%	%	4 - 5	STAS 8619/3-1990
6.*	Oxizi metalici	%	20 - 22	

* Valorile sunt recalulate la liber de materii volatile

-prezența oxizilor de titan în materialul colagenic/hidrolizat obținut prin prelucrarea primară (hidroliza acida) constituie practic o primă formă de funcționalizare fără a fi necesare sinteze complexe și costisitoare;

-creșterea reactivității și complexității materialului colagenic se execută printr-o prelucrare secundară de funcționalizare prin simpla compoundare cu cantități reduse cu săruri de zirconiu (acetat);

-noul bioprodus pe baza de hidrolizat de collagen și oxizi metalici (de titan și zirconiu care sunt elemente recunoscute pentru eco tolerabilitatea lor) poate înlocui cu succes compoziții utilizate curent în tehnologiile industriale care conțin compuși cu ecotoxicitate ridicată (săruri de crom, compuși fenolici, compuși aldehidici, compuși fenolformaldehidici).

Avantajele utilizării compoziției și respectiv aplicării procedurii descrise în prezentul brevet constau în faptul că:

- pentru obținerea compoziției de retanare a pieilor bovine se valorifică

- deșeuri provenite din propria industrie, respectiv prelucrarea pieilor;
- compoziția destinată retanării pieilor se obține printr-un procedeu relativ simplu și puțin costisitor;
- se obțin produse auxiliare cu plusvaloare ridicată;
- utilizarea compoziției pentru retanarea pieilor bovine nu impune modificarea tehnologiilor curente de prelucrare;
- se obțin semifabricate de piei bovine finisate umed (crust) fără conținut de crom, compuși fenolici, aldehydici, fenolformaldehidici, cu caracteristici estetice, fizico-chimice și mecanice la nivelul de performanță impus pe plan internațional unor sortimente superioare de piei (nappa);
- permite o mai largă diversificare sortimentală și coloristică;
- permite eco-etichetarea semifabricatelor din piele și a produselor confecționate din acestea;
- permite o mai largă valorificare a deșeurilor de piei pretăbăcite și finisate umed fără crom;
- compoziția de retanare are o eco-toxicitate redusă și contribuie la menținerea sănătății oamenilor și mediului înconjurător;
- conduce la diminuarea cheltuielilor din tăbăcării cu depozitarea și/sau transportul deșeurilor solide cât și a celor cu tratarea efluenților care nu conțin crom, compuși fenolici, aldehydici, fenolformaldehidici.

Compoziția de retanare umplere conform invenției se prepara pornind de la 30-35% deșeuri de piele pretăbăcită în sistem wet-white (conform cerere de brevet OSIM A/00823/15.11.2016), 60-70% apa industrială, 2-5 % acid lactic, compoziția astfel obținută după 12-24 ore de agitare intermediară (60-800 rotații/minut) se compoziționează cu 3-5% acetat de zirconiu rezultând un bioprodus sub forma unei paste vâscoase de culoare gris-beige.

Caracteristicile fizico-chimice a compoziției obținută conform invenției sunt prezentate în tabelul numărul.2.

Tabel nr.2. Caracteristicile fizico-chimice a noilor bioproduse destinate retanării pieilor

Nr.crt.	Caracteristica	UM	Valorii obtinute	Standard
1.	Substanța uscată	%	40-45	SRENISO 4684-2006
2.*	Cenușă	%	28-35	SRENISO 4047-2002
3.*	Azot total	%	10,7-11,6	SRISO 5397-96
4.*	Substanța proteică	%	60-65	SRISO 5397-96
5.	pH soluție 10%	%	4,0-4,5	STAS 8619/3-1990
6.*	Oxizi metalici	%	20-25	SRENISO 4684-2006

* Valorile sunt recalculate la liber de materii volatile

Procedeu de retanare-umplere a pieilor conform invenției asigură obținerea unor semifabricate de piei crust din wet-white fără conținut de crom, compuși fenolici, aldehydici, fenolformaldehidici și utilizează o cantitate de 3-8% compoziție de retanare raportată la greutatea egalizată a pieilor wet-white cu o temperatură de contracție 70-72 °C (acestea fiind în prealabil neutralizate și unse după procedee utilizate curent în practica industrială) într-o flota de 100% cu temperatură de 30-35 °C, pH=6-7, utilajul (butoiul) se rotește cu o turație de 10-15 rotații/minut timp de 40-60 minute după care se acidulează cu 0,5-1,0% acid formic adăugat în două rate timp de 15-20 minute până la o valoare finală a flotei de retanare de 4,0-4,5.



Se obțin semifabricate de piei bovine finisate umed (crust) cu o temperatura de contracție de 81-82 °C, iar în flota reziduală de la retanare se regăsește un conținut de fenoli de numai 0,5-0,7 mg/l (fata de 20-80 mg/l în cazul flotelor reziduale de la retanarea cu materialele utilizate curent în practica industrială). După uscare și prelucrare mecanică (ștoluire, întindere) semifabricatele de piei crust au caracteristici estetice și fizico-mecanice (prezentate în tabelul nr.3.) comparabile cu a unui sortiment superior de piei de tip nappa tăbăcite cu săruri de crom și retanate după tehnologii industriale.

Tabel nr.3. Caracteristicile fizico-chimice a pieilor crust (din wet-white) finisate umed (retanate) cu noile bioproduse

Nr.	Caracteristici	UM	Valori obtinute		Standard
			longitudinal	transversal	
1.	Rezistenta la tractiune si alungire procentuala				SR EN ISO 3376-2012
	alungirea				
	-la 10N/mm	%	50-60	80-85	
	-la rupere	%	90-95	110-125	
	-rez.la tractiune	N/mm	20-25	15-20	
2.	Rezistenta la sfasiere	N/mm	52-55	45-50	

EXEMPLUL 1

Compoziția pentru retanarea pieilor se obține într-un vas de reacție prevăzut cu manta pentru reglarea temperaturii, sistem de agitare cu turație reglabilă, în care se introduc 35% deșeuri de piei pretăbăcite fără săruri de crom (răzătura de la egalizare), 62% apă industrială, 3% acid lactic agitându-se cu intermitență timp de 12 ore la temperatura de 95 °C. La compoziția astfel obținută se adăugă 5% acetat de zirconiu de uz tehnic continuându-se agitarea încă 30 minute la 95°C. Compoziția se descarcă din vasul de reacție concomitent cu filtrarea la cald, după răcire vâscozitatea crește, noul bioprodus având aspectul unei paste de culoare gris-beige care are un conținut de substanțe proteice de circa 38%, oxizi metalici (titan-zirconiu) 25%, cenușa 28%, substanța uscată 45%, pH soluției 10% este de ~ 4.

Pielele bovine tăbăcite fără săruri de crom cu o temperatura de contracție de 71 °C, prelucrate până la faza de neutralizare, ungere conform procedurilor cunoscute se supun operației de retanare, umplere într-un butoi tăbăcăresc cu turația de 10-15 rotații/minut. Parametrii flotei de retanare, umplere sunt: 100% raport de flota, temperatura 30 °C, valoare pH 6,5. În această flota se dozează 5% compoziție de retanare obținută conform exemplului 1 raportată la greutatea pieilor egalizate. După 40-60 minute se controlează aspectul pieilor (pătrundere, creștere în volum, plinătate, temperatura de contracție) și a flotei (grad de epuizare, valoare pH, temperatura) adăugându-se apoi sub agitare 0,5% acid formic (diluat 1;10 cu apă) în două porții timp de 15-20 minute pentru fixarea agentului de retanare în țesutul fibrilar al pieilor. Valoarea pH-ului final al flotei de retanare este de 4,0-4,2.

Semifabricatele de piei astfel retanate dobândesc o temperatura de contracție de 82 °C (cu 11 °C mai ridicată decât a pieilor pretăbăcite) iar concentrația de fenoli

in flota reziduala este de sub 0,7 mg/l. După uscare si prelucrare mecanica semifabricatele de piei bovine crust au caracteristici fizico-mecanice comparabile cu cele ale pieilor de tip nappa (sortiment superior de piele obținut din piei tăbăcite cu săruri de crom si agenți de retanare pe baza de compuși fenolici, aldehydici si/sau fenolformaldehydici) respectiv rezistenta la tracțiune 16-21 N/mm, alungirea la rupere 95-125%, alungirea la 10N/mm de 50-85%, rezistenta la sfâșiere de 45-55 N/mm.

REVEDICĂRI

1. Compoziție pentru retanarea pieilor **caracterizată prin aceea că** este obținută prin prelucrarea unor deșeuri rezultate la prelucrarea mecanică a pieilor tăbăcite în sistem wet-white (conform cerere de brevet OSIM A/00823/15.11.2016) respectiv răzătura rezultată în urma egalizării care se prepară pornind de la 30-35% deșeuri de piele pretăbăcită în sistem wet-white (conform cerere de brevet OSIM A/00823/15.11.2016), 60-70% apă industrială, 2-5 % acid lactic, compoziția astfel obținută după 12-24 ore de agitare intermediară (60-800 rotații/minut) se compoandază cu 3-5% acetat de zirconiu rezultând un bioprodus sub forma unei paste vâscoase de culoare gri-beige care are un conținut de substanțe proteice de 60-65%, oxizi metalici (titan-zirconiu) 20-25%, cenușa 28-35%, substanța uscată 40-45%, pH soluției 10% este de 4-4,5.
2. Procedeu pentru retanarea pieilor utilizând compoziția tanantă preparată conform revendicării 1, dozată sub formă de pastă, pentru obținerea de semifabricate de piele fără crom, compuși fenolici, alchidici și fenolformaldehidici **caracterizat prin aceea că** implică dozarea unei cantități de 3-8% de compoziție pentru retanare raportată la greutatea pieilor tăbăcite, egalizate, neutralizate și unse, direct în flota de retanare cu următorii parametri: 100% raport de flotă, temperatura 30 °C, valoare pH 6,5, după 40-60 minute se controlează aspectul pieilor (pătrundere, creștere în volum, plinătate, temperatura de contracție) și a flotei (grad de epuizare, valoare pH, temperatura) adăugându-se apoi sub agitare 0,5% acid formic (diluat 1:10 cu apă) în două porții timp de 15-20 minute pentru fixarea agentului de retanare în țesutul fibrilar al pieilor, valoarea pH-ului final al flotei de retanare este de 4,0-4,2, semifabricatele de piele astfel retanate dobândesc o temperatură de contracție de 82 °C (cu 11 °C mai ridicată decât a pieilor pretăbăcite) iar concentrația de fenoli în flota reziduală este de sub 0,7 mg/l, iar după uscare și prelucrare mecanică semifabricatele de piele bovine crustă au caracteristici fizico-mecanice comparabile cu cele ale pieilor de tip nappa (sortiment superior de piele obținut din piele tăbăcite cu săruri de crom și agenți de retanare pe baza de compuși fenolici, alchidici și/sau fenolformaldehidici) respectiv rezistența la tracțiune 16-21 N/mm, alungirea la rupere 95-125%, alungirea la 10N/mm de 50-85%, rezistența la sfâșiere de 45-55 N/mm.